

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



AUSGEGEBEN AM  
18. AUGUST 1956

DEUTSCHES PATENTAMT

PATENTSCHRIFT

Nr. 947 364

KLASSE 12<sup>c</sup> GRUPPE 5<sup>08</sup>

INTERNAT. KLASSE 007<sup>c</sup> ———

P 12375 IV b / 12 0

---

Dr. Wilhelm Müller, Leverkusen-Wiesdorf,  
und Dr. Engelbert Walaschewsky, Leverkusen-Bürrig  
sind als Erfinder genannt worden

---

Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen-Bayerwerk

---

Verfahren zur Herstellung eines perhalogenierten Äthylenoxyds

Patentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 16. Juli 1953 an

Patentanmeldung bekanntgemacht am 23. Februar 1956

Patenterteilung bekanntgemacht am 26. Juli 1956

---

Die Einwirkung von Sauerstoff auf perhalogenierte Äthylene verläuft in der Regel entsprechend den Anschauungen von Henry und Swarts in der Weise, daß sich über instabile Äthylenoxyde Säurehalogenide bilden, wobei das jeweils aktivste Halogenatom in die Acylgruppe geht. Beispielsweise entsteht aus symmetrischem Dibromdifluoräthylen unter der Einwirkung von Sauerstoff das Dibromfluoracetylfluorid. Das symmetrische Dichlordibromäthylen reagiert mit Sauerstoff nicht, ergibt aber mit Ozon das Dibromchloracetylchlorid. Analog ergibt das Tetrabromäthylen das Tribromacetylbromid und das Tetrachloräthylen das Tri-

chloracetylchlorid. In keinem Falle konnte bisher das zugehörige Epoxyd gefaßt werden. Bei den nur partiell halogenierten Äthylenen ist der Reaktionsverlauf ähnlich. Trifluorchloräthylen beispielsweise ergibt mit Sauerstoff Bifluoracetylfluorid. Auch hier konnte bisher ein Epoxyd nicht isoliert werden.

Es hat sich nun überraschenderweise gezeigt, daß beim Einleiten von Luft oder Sauerstoff im vorzugsweise getrockneten Zustand in Trifluorchloräthylen bei seinem Siedepunkt vorteilhaft am Rückflußkühler in beträchtlichen Mengen ein Produkt der Summenformel  $C_2F_3ClO$  entsteht, welches nicht mit  $CF_3Cl-COF$  oder  $CF_3COCl$

identisch ist. Daneben entstehen bei Anwendung getrockneter Luft oder besser getrockneten Sauerstoffs noch andere Oxydations- bzw. Umwandlungsprodukte des Monochlortrifluoräthylens als höher-

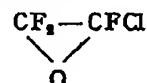
- 5 siedende Stoffe mit einem Molekulargewicht der Mischung von 350 bis 400 (kryoskopische Methode). Die grobe Trennung der Reaktionsprodukte erfolgt durch einfaches Abdestillieren des niedrig-
- 10 siedenden Gemisches von Monochlortrifluoräthylen und  $C_2F_5ClO$  von dem hochsiedenden Anteil. Aus der tiefsiedenden Mischung kann das reine Produkt durch Bromierung des nicht umgesetzten Mono-
- 15 chlortrifluoräthylens zum Monochlordibromtrifluoräthan mit nachfolgender Fraktionierung oder durch direkt fraktionierte Destillation des Gemisches von  $C_2F_5ClO$  und  $C_2F_5Cl$  rein gewonnen werden. Bei dem Versuch, die hochsiedenden Anteile durch Destillation bei Atmosphärendruck zu trennen,
- 20 werden diese thermisch gespalten. Eine gewisse Trennung kann durch Destillation im Hochvakuum erreicht werden, wobei die zuerst übergehenden Anteile die Eigenschaften von Säurehalogeniden haben und z. B. nicht die Peroxyreaktion mit Vanillin geben (S. Arrhenius, Svensk. kem.
- 25 tidskr. 64, 1952, 260) während der verbleibende Rest vermutlich peroxydischen Charakters ist. Das Molverhältnis  $Cl:F$  im hochsiedenden Rohprodukt liegt bei 1:2,8.

- Das bisher nicht beschriebene  $C_2F_5ClO$  (Mol-
- 30 gewicht aus Dampfdichtemessungen 132, berechnet 132) siedet bei  $-18,5$  bis  $-19,5^\circ$ . Bei der Temperatur der flüssigen Luft ist es unbegrenzt beständig. Beim Stehen bei Temperaturen von  $-80$  bis  $0^\circ$  wandelt es sich jedoch in längeren Zeit-
- 35 räumen quantitativ in Monochlordifluoracetylfluorid um. Bei höheren Temperaturen zerfällt es unter geringer Sauerstoffabspaltung unter Rückbildung von Monochlortrifluoräthylen in Phosgene und ein dickflüssiges Öl. Bei  $250^\circ$  tritt innerhalb einiger
- 40 Stunden vollkommener Zerfall bis zum Kohlenstoff ein. Bei längerem Schütteln in Wasser oder Säure reagiert das Produkt nach der Gleichung  $C_2F_5ClO + 3 H_2O = (COOH)_2 + 3 HF + HCl$ , so daß diese Reaktion zur Analyse verwendet werden kann. Das Molverhältnis von  $Cl:F$  in der wäßrigen Lösung ist 1:3.

- Außer dem Analysenergebnis und der Molekulargewichtsbestimmung, durch welche die Summenformel  $C_2F_5ClO$  sichergestellt ist, wurden bei
- 50 der Konstitutionsuntersuchung noch IR-spektroskopische Untersuchungen herangezogen. Von den möglichen Isomeren der angegebenen Bruttoformel wurden  $CF_3COCl$  und  $CF_3ClCOF$  präparativ hergestellt. Die IR-Absorptionsdiagramme dieser
- 55 Substanzen sind von dem der wie oben beschrieben hergestellten Substanz verschieden, obgleich auch nach sorgfältiger Trennung noch Spuren von  $CF_3Cl-COF$  durch die IR-Analyse nachgewiesen werden können. Das neue Produkt ist besonders leicht identifizierbar durch seine IR-Absorptionen bei  $1550$  und  $1000\text{ cm}^{-1}$ , die von denen des Ausgangsproduktes sowie von denen der möglichen substituierten Acetylhalogenide ganz wesent-

lich verschieden sind. Auf Grund der spektroskopischen Untersuchungen, insbesondere der Frequenz

65 bei  $1550\text{ cm}^{-1}$ , die zwanglos als Gerüstfrequenz gedeutet werden kann, kann kein Zweifel darüber bestehen, daß es sich um das perhalogenierte Äthylenoxyd der Formel



70 handelt. Das neue Produkt ist vielseitig anwendbar; so kann es als Polymerisationskatalysator bei der Polymerisation des Monochlortrifluoräthylens angewendet werden, ferner in einigen Fällen ähnlich wie das Äthylenoxyd eingesetzt und schließlich mit ungesättigten Ölen kondensiert werden.

80

### Beispiel 1

In 500 g Trifluorchloräthylen, die sich in einem Behälter befinden, der mit einem mittels Kühlsole auf  $-80^\circ$  gekühlten Rückflußkühler versehen ist,

85 werden stündlich 4,5 bis 5 l getrockneten Sauerstoffs eingeleitet. Nach Durchleiten von etwa 450 bis 500 l Sauerstoff, die im Kreislauf geführt werden können, erhält man 255 g  $C_2F_5ClO$ , das in der beschriebenen Weise von den anderen Reaktions-

90 produkten abgetrennt werden kann.

### Beispiel 2

Gleiche Volumina von  $C_2F_5Cl$  und trockenem

95 Sauerstoff (je 150 Torr) wurden bei Raumtemperatur 5 Tage sich selbst überlassen. Während dieser Zeit fand eine Volumenabnahme von 2% statt. Bei der infrarotspektroskopischen Untersuchung zeigte es sich, daß geringe Mengen  $C_2F_5ClO$  gebildet

100 worden waren.

### Beispiel 3

Am Rückflußkühler bei  $-27^\circ$  wird  $C_2F_5Cl$  mit

105 Luft geblasen. Nach 24stündigem Durchleiten der Luft ist  $C_2F_5ClO$  infrarotspektroskopisch nachweisbar.

### PATENTANSPRÜCHE:

110

1. Verfahren zur Herstellung eines perhalogenierten Äthylenoxyds, dadurch gekennzeichnet, daß Sauerstoff oder Luft, vorzugsweise im

115 trockenen Zustand, mit Monochlortrifluoräthylen zur Umsetzung gebracht wird.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Einleiten von Sauerstoff oder Luft beim Siedepunkt des Äthylens in die flüssige Phase erfolgt und die ab-

120 gehenden Gase am Rückflußkühler kondensiert werden.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Sauerstoff oder die Luft

125 im Kreislauf geführt werden.